

## 化学発光について

### Chemiluminescence

森田 淳子・小川 昭二郎

Junko MORITA and Shojiro OGAWA

(お茶の水女子大学 人間文化研究科 人間環境科学専攻)

#### 1. 緒言<sup>1,2)</sup>

化学の世界に身を置く我々にとって、「光」は、赤外及び紫外・可視分光分析をはじめとして、様々な形で種々の情報を得る手段として用いられる近しい存在であるが、化学発光(chemiluminescence)については一般に比較的認知度が低いように思われる。

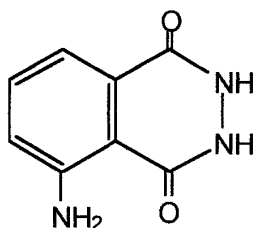
化学反応過程で放射される弱い「光」である化学発光の現象は古くから知られており、その一つに白リンの発光がある。白リンは空気中の湿気と結合して白煙(リン酸の細滴)を生じるが、これが暗所でかすかな青緑色の発光を生じる。また、ホタルの淡い発光も化学反応過程に放射されるもので、基質ルシフェリンのルシフェラーゼによる酸化反応に基づくものである。19世紀末以降、単離された種々の有機化合物の化学発光が見出されているが、最も有名な発見の一つはAlbrechtによって1928年に見出されたルミノール(5-アミノ-2,3-ジヒドロ-1,4-フ

タラジオン, Scheme 1)の化学発光である。このルミノール化学発光は血液(ヘミン)により触媒されて青白い発光を生じ、新鮮な血液よりも日時が経過してヘミンを形成したものが発光が強いことから、血痕の鑑別(ルミノール法)に応用されている。これは今日でも鑑識化学の重要な反応のひとつである。

近年、肉眼では全く感知できないごく微弱な化学発光が計測できるようになり、化学反応、特に酸化反応と関係づけられるようになったため、大きく注目されるようになった。本稿では、この微弱な化学発光について紹介する。

#### 2. 化学発光がおきるしくみ<sup>1,3)</sup>

化学発光とは、高い発熱を伴う化学反応によって生成物が励起されて電子励起状態となり、そこから基底状態に遷移する際に光を放つ現象である。化学反応において基底状態の分子が起こす反応は主として熱反応であるため、光の放出は見られない。しかし化学発光においては、基底状態の分子が反応して、光エネルギーを吸収して生じるのと同じような励起状態の分子を生成することができるため、ここからの光の放出がみられる。従って化学発光は、紫外線などの光エネルギー



Scheme 1

を与えて分子を励起させ、この状態で反応を行わせる光化学反応とは本質的に異なるものである。

化学発光における化学反応はほとんどの場合が酸化反応である。すなわち分子が酸化されることにより励起状態となり、光を放出して基底状態になる。その際、反応で生成した励起分子から直接可視光として放出されるものと、励起分子のエネルギーを他の共存する蛍光物質に移行することにより蛍光物質が励起され、それからの光が放出される場合がある。いずれも励起状態から基底状態へ光を放出して遷移するが、この光の放出過程は蛍光及びリン光の放出過程と同一であり、得られる化学発光スペクトルは反応分子や生成する分子の蛍光(あるいはリン光)スペクトルに一致することになる。

### 3. 化学発光測定装置

下図に代表的な化学発光測定装置の構造を示す。

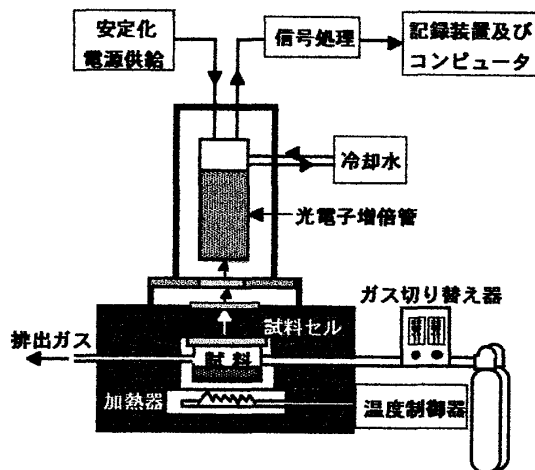


図 代表的な化学発光測定装置の構造

暗箱の試料室内に試料セルを入れ、試料からの微弱な発光を光電子増倍管で検知し、コンピュータで記録する。試料室の温度及び雰囲気制御を行うことができる。この光電子増倍管の感度は  $10^{-13} \sim 10^{-15} \text{ W/cm}^2$  程度であり、試料セル (表面積約  $20 \text{ cm}^2$ ) からのごく微弱な発光を光子単位 (100 個/秒) で数えることができるものである。

発光スペクトルの測定を行ったり、試料室の雰囲気をガス切り替え器を用いて瞬時に切り替えて非定常状態での化学発光の測定を行ったり、測定温度を変えたときの化学発光強度の変化から化学発光反応の活性化エネルギーを求めたりすることができる。

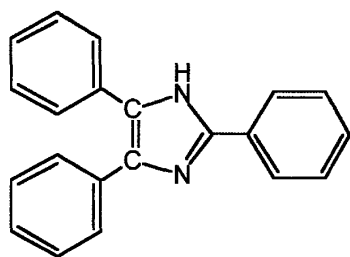
### 4. 代表的な化学発光反応<sup>1,3)</sup>

多くの化学発光反応には酸素が関わっている。

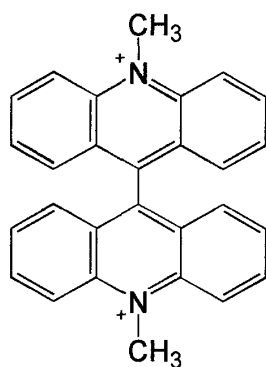
ルミノールやその誘導体、ロフィン (2,4,5-トリフェニルイミダゾール, Scheme 2 (a))、ルシゲニン (10,10'-ジメチル-9,9'-ビアクリジニウム二硝酸塩, Scheme 2 (b)) 等は発光種が酸化され、ペルオキシド構造を経て発光するものである。

四員環ペルオキシド構造を有する 1,2-ジオキセタン (Scheme 2 (c)) は熱等により容易に励起生成物を生じ発光することが知られている。1,2-ジオキセタンは協奏的に開裂し、2個のカルボニル化合物となり、一方のカルボニル化合物が一重

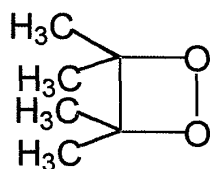
項励起状態になって発光する。



(a)



(b)



(c)

Scheme 2

## 5. 物質の劣化と化学発光

化学反応によって生成する励起状態の酸素分子  $O_2^*$  (一重項酸素  $^1O_2$ ) は代表的な化学発光種であり、多くの酸化反応を化学発光によって検知できる。そのため、化学発光測定によって多くの劣化・老化に関する研究・評価が行われている<sup>47)</sup>。

一般に、種々の物質において、劣化に伴い空気中の酸素によってカルボニル・酸・アルコール等の含酸素化合物が生成する。これらの生成物には更に酸素が付

着し、生成物と付着した酸素によって化学発光が起こる。化学発光強度はこれらの生成物の量に比例するので、化学発光強度が物質の劣化度に比例することになる。また、これらの生成物に対する化学発光測定の感度は、赤外吸収スペクトル等の手法における感度と比較して非常に高い。そのため、化学発光測定は材料等の劣化評価に広く応用されている(次項参照)。

化学発光は生成物が電子励起状態になり、そこから基底状態に遷移する際の発光である。ゆえに、その発光のスペクトル測定結果は分子軌道法による計算結果とよく一致する。このことから、分子軌道法とのマッチングによって化学発光に関する反応機構の解明が推進されている。

## 6. 応用分野<sup>2,3)</sup>

化学発光測定の応用分野と主なアプリケーション例を右上の表に示す。このように、化学から生物、医学の分野に至るまで化学発光測定は幅広い分野で利用されており、応用研究の面で、興味ある多くの成果が次々と蓄積されている。

自然科学分野では応用研究が先行し、その成果をもとに学問として体系づけられた例が少なくない。化学発光は新しい学問として発展途上のものであり、今後は基礎研究の充実が期待される。いずれは化学発光の中に秘められた貴重な情報が解き明かされ科学技術の発展に寄与し得るものと思われる。

表 化学発光測定の実用分野と主なアプリケーション例

主な実用分野	主なアプリケーション
工業用オイル, 燃料など	経時変化 (寿命), 有効性, 抗酸化剤や新製品の開発/評価など
ポリマー, プラスティック, フィルム, 塗料, ゴムなど	材料の特性研究/評価, 酸化/劣化評価, 放射線劣化, コーティング材の評価, 塗料評価, 新製品の開発など
薬品, 試薬, 火薬	経時変化の判定, 品質/保存管理, 反応系の評価, 新製品開発など
化粧品関係	品質/保存管理, 生体への影響調査, 新製品開発など
食品関係	食用油の酸化/劣化度判定, 鮮度判定, 過酸化物質測定, ビールなどの飲料や食品の品質/保存管理, 農薬と食品/生体の影響調査, その他食品全般の劣化研究や安全性/新製品評価/シェルフライフなど
医学/バイオ関連	ガン細胞や抗がん剤の発光測定, 健常人/患者体液の測定, 薬剤投与評価, 内蔵/生体試料評価, 手術患者のモニター, 皮膚の研究, 種子の発芽/老化現象の研究, DNA関連の研究, 動植物などの生体情報研究など
過酸化脂質関連	食品/生体の過酸化脂質の定量分析及び生体膜関係の研究など
その他	各種材料の物理特性や化学変化の研究, 文化財の研究, 環境/公害研究など

## 7. 参考文献

- 1) 今井一洋 編集「生物発光と化学発光基礎と実験」(1989) 廣川書店
- 2) 大澤善次郎「化学発光と生物発光- 光は豊かな情報源-」静電気学会誌, **22**, 5 (1998) 227
- 3) 木村潤一「ケミルミの基礎」第2回 CL 技術研究会講演要旨集 (1995)
- 4) J. Kimura, Prop. Explos. Pyrotech., "Chemiluminescence Study on Thermal Decomposition of Nitrate Esters", **14**, 89-92 (1989).
- 5) S. S. Stivala, J. Kimura, and L. Reich, Chap. 1, "The Kinetics of Degradation Reactions", pp. 1-65, in "Degradation and Stabilization of

Polymers", ed. H. H. J. Jellinek, Elsevier, New York (1983).

6) L. Zlatkevich ed., "Luminescence Techniques in Solid State Polymer Research", Marcel Dekker, New York (1989).

7) J. Kimura, "Nitrocellulose", Vol. 6, pp. 4582-4587, ed. J. C. Salamone, Polymeric Materials Encyclopedia, CRC Press, Boca Raton, FL (1996).

## 8. 謝辞

本稿作成に当たり、CL 技術研究会副会長の木村潤一博士 (防衛庁技術研究本部第1研究所第1部弾薬第4研究室長) に資料提供及び助言をいただきました。この場を借りまして感謝いたします。